

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**(11)Publication number : 06-142405****(43)Date of publication of application : 24.05.1994****(51)Int.Cl.****B01D 15/00
A23F 3/38
A23F 5/22
B01J 20/12
C07D473/12****(21)Application number : 04-316650****(71)Applicant : TAIYO KAGAKU CO LTD****(22)Date of filing : 30.10.1992****(72)Inventor : SAKANAKA SENJI
NAKAMURA IZUMI****(54) METHOD FOR REMOVING CAFFEINE IN AQUEOUS SOLUTION CONTAINING CAFFEINE****(57)Abstract:****PURPOSE:** To provide a method for removing caffeine in aq. solution contg. caffeine without affecting other components.**CONSTITUTION:** Caffeine is removed selectively and very industrially advantageously by a simple method that caffeine is selectively adsorbed by bringing an aq. solution contg. caffeine into contact with an adsorbent.**LEGAL STATUS****[Date of request for examination]****04.06.1998****[Date of sending the examiner's decision of rejection]****[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]****[Date of final disposal for application]****[Patent number]****3138781****[Date of registration]****15.12.2000****[Number of appeal against examiner's decision of rejection]****[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]****[Date of extinction of right]**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-142405

(43) 公開日 平成6年(1994)5月24日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 D 15/00	M			
A 2 3 F 3/38		2114-4B		
		2114-4B		
B 0 1 J 20/12	A	7202-4G		
C 0 7 D 473/12				

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平4-316650

(22) 出願日 平成4年(1992)10月30日

(71) 出願人 000204181

太陽化学株式会社

三重県四日市市赤堀新町9番5号

(72) 発明者 阪中 専二

三重県四日市市赤堀新町9番5号 太陽化学株式会社内

(72) 発明者 中村 いずみ

三重県四日市市赤堀新町9番5号 太陽化学株式会社内

(54) 【発明の名称】 カフェイン含有水溶液のカフェイン除去方法

(57) 【要約】

【目的】 カフェインを含有する水溶液から他の成分に影響を与えず選択的にカフェインを除去する。

【構成】 カフェイン含有水溶液を吸着剤と接触させることにより、選択的にカフェインを吸着するという簡便な方法により、工業的に極めて有利にカフェインを選択的に除去する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 カフェインを含有する水溶液を活性白土または酸性白土と接触させることにより、水溶液から選択的にカフェインを除去する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、水溶液からカフェインを除去する方法に関し、さらに詳しくは活性白土または酸性白土を吸着剤として用いる選択的吸着によってカフェイン含有水溶液からカフェインを除去する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】アルカロイドであるカフェインは各種の植物、特にコーヒーや茶などの嗜好飲料の原料である植物に多く含まれる。強い中枢神経興奮作用を有するカフェインを過剰に摂取すると健康人でも極度の興奮、神経過敏、吐き気、不眠などの有害作用を引き起こす。心疾患や胃潰瘍の患者には、特に悪影響を及ぼすと言われ、またカフェインは胎盤を通過したり、母乳中に容易に移行することから妊娠週期後の女性では過剰の摂取に注意が必要であるとの指摘もある。従って、カフェイン含有飲料から、特にそれらの他の特性に悪影響を与えることなく、カフェインを除去する試みが検討されてきた。これまでに水溶液からカフェインを除去する方法として、塩化メチレンあるいはクロロホルムなどの有機溶媒を用いる方法、超臨界流体の使用によるカフェインの除去方法などの試みがある。しかしながら、有機溶媒を用いる方法は取扱いに危険が伴い、かつ消費者は有機溶媒と食品との接触を望まないなどの欠点がある。超臨界二酸化炭素等を用いた超臨界抽出によるカフェインの除去は、高圧における操作を必要とし、高価な装置を用いるなどコストがかかりすぎる等の問題がある。上記のカフェイン除去方法に加えて、活性炭、ゼオライトなどの吸着剤およびイオン交換樹脂の使用によりカフェインを減少させる試みもある。しかしながら、これらの方法はカフェイン以外の望ましい風味や香気成分をも吸着し除去するという問題があり、充分満足のいくものではない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、カフェインを含有する水溶液より選択的にカフェインを除去する方法を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、茶あるいはコーヒーなどのカフェインを含有する水溶液を特定の吸着剤と接触させることにより、水溶液から選択的にカフェインを除去する方法を検討した結果、活性白土または酸性白土をカフェインを含有する水溶液と接触させることにより、操作が容易簡便で、かつ効率よく工業的にカフェインを除去できることを見いだした。すなわち本発明は、カフェインを含有する水溶液から選択的にカ

フェインを除去する方法である。本発明におけるカフェインを含有する水溶液としてはコーヒー、カカオ、コーラ、紅茶、ウーロン茶、緑茶、マテ茶などのカフェイン含有植物の抽出液が主として用いられるが、その他の植物の抽出液、あるいは合成カフェイン含有液でも用いることができる。カフェイン含有植物の抽出液を得るには温水、好ましくは熱水を用いて抽出することができるが、カフェイン含有植物を有機溶媒により抽出した後、その有機溶媒を除去して得た水溶液でもよい。抽出操作はバッチ式、またはカラムによる連続式等の従来既知の抽出方法をそのまま採用することができる。吸着剤による物質の除去手段は極めて一般的な方法であるが、通常使用され得る吸着剤、例えば活性炭、イオン交換樹脂、吸着用樹脂ではカフェイン含有水溶液中の他の成分も同時に吸着してしまい、カフェインを選択的に除去することができなかった。本発明に用いる活性白土は、天然に産出する酸性白土（モンモリロナイト系粘土）を硫酸などの鉱酸で処理したものであり、大きい比表面積と吸着能を有する多孔質構造をもった化合物である。酸性白土を更に、酸処理することにより比表面積が変化し、脱色能の改良および物性が変化することが知られている。通常活性白土は、油脂の脱色能、不純物吸着能を有することから主として、油脂及び石油鉱物油の精製に使用される。本発明において、酸性白土もその目的に適するが、より効果的な目的達成のためには活性白土の使用が望ましい。活性白土、酸性白土は、共に一般的な化学成分として、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO などを有するが、本発明に使用する場合、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比は、3.0～12.0、望ましくは、5.0～9.0が適し、 Fe_2O_3 2～5%、 CaO 0～1.5%、 MgO 1～7%などを含有する組成のものが望ましい。また、比表面積は、酸処理の程度により異なるが、50～350 m^2/g 、pH（5%サスペンション）は、2.5～3.5の範囲のものが使用される。カフェイン含有水溶液と活性白土または酸性白土との接触処理はバッチ式、カラムによる連続処理等のいかなる方法も採用することができる。一般的には粉末状活性白土または酸性白土を添加、攪拌しカフェインを吸着後、濾過操作によりカフェインを除去した濾液を得る方法、あるいは顆粒状の活性白土または酸性白土を充填したカラムを用いて連続処理によりカフェインを吸着する方法が採用される。上記接触処理の条件はカフェイン含有水溶液の種類、抽出液の濃度などに応じて適宜選択することができるが、例えばカラムによる連続処理の場合、顆粒状の活性白土または酸性白土1容量に対して、約1～100容量のカフェイン含有水溶液を通液することにより達成できる。かくして得られたカフェインを除去したカラム通過液をそのまま、または減圧あるいは常圧にて濃縮した後、噴霧乾燥、凍結乾燥、熱風乾燥等の既知の方法により乾燥して粉末状、顆粒状その他の固体形態と

することもできる。また、活性白土または酸性白土に吸着したカフェインを必要に応じて含水アセトンなどの有機溶媒を用いて、溶出することも可能である。本発明の有効性を、試験例、実施例により説明する。

【0005】

【実施例】

試験例1

緑茶抽出物粉末40mgを5mlの脱イオン水に溶解し、各種吸着剤を1g添加し、時々攪拌しながら室温にて30分間保ち、上清液中のカフェインおよび緑茶ポリフェノールである(−)−エピカテキン(EC)、(−)−エピカテキンガラート(ECg)、(−)−エピガロカテキンガラート(EGCg)の残存量をHPLCにより分析し、チャート上のピーク面積より残存量を比較した。吸着剤として、カラムライト(メタケイ酸アルミン酸マグネシウム、富士化学工業社製)、活性炭*

(粒状白炭、武田薬品工業社製)、ケラチン(ナカライテスク社製)、セルロース粉末(片山化学工業社製)、シルトンEP(水澤化学社製)、トクシールN(徳山曹達社製)、ロカヘルプ(パーライト、三井金属鉱業社製)、ゼオライト5A(水澤化学社製)、ゼオライト13X(水澤化学社製)、キトパールBL-03(富士紡績社製)、ガレオンアースNF-2(活性白土、水澤化学社製)、ガレオナイトNo. 251(活性白土、水澤化学社製)、活性白土(ナカライテスク社製)、酸性白土(ナカライテスク社製)、の14種類を用いて試験した。HPLC分析条件は、カラム: ODS-P-5(野村化学製)、移動相: 酢酸/アセトニトリル/ジメチルホルムアミド/水=3/1/15/81、検出: UV280nm、流速: 0.5ml/minで行った。

【0006】

【表1】

吸 着 剤	残 存 量 (%)			
	カフェイン	EC	ECg	EGCg
カラムライト	53.8	80.3	6.3	5.6
活性炭	25.2	38.0	53.1	50.9
ケラチン	49.4	17.7	1.1	1.9
セルロース粉末	46.7	38.1	34.8	33.0
シルトンEP	94.3	99.0	82.9	82.0
トクシールN	62.5	60.0	59.8	60.2
ロカヘルプ	91.9	89.6	90.1	88.8
ゼオライト5A	87.3	77.3	80.7	65.4
ゼオライト13X	96.6	77.1	88.9	57.5
キトパールBL-03	59.0	55.5	38.5	37.3
ガレオンアースNF-2	0.1	100.0	80.1	86.2
ガレオナイトNo. 251	5.0	83.7	79.1	86.5
活性白土	5.4	100.0	90.4	90.0
酸性白土	7.0	96.4	75.2	75.9

【0007】表1に示すように活性白土(ガレオンアースNF-2、ガレオナイトNo. 251)または酸性白土を用いた場合、カフェイン残存量が0.1%、5.0%、5.4%、7.0%となり、カフェインはほぼ完全に除去された。一方、主要な茶成分である(−)−エピ

カテキン(EC)、(−)−エピカテキンガラート(ECg)、(−)−エピガロカテキンガラート(EGCg)は、いずれも80%以上の残存量を示し、選択的にカフェインが除去された。他の吸着剤では、カフェインがほとんど除去されないか、あるいは他の茶成分も同時

に除去されカフェインの選択的な除去効果はみられなかった。

【0008】試験例2

市販インスタントコーヒー（ブレンディ、味の素ゼナールフーズ社製）20mgを5mlの脱イオン水に溶解し、試験例1と同様に各種吸着剤を添加し、時々攪拌し*

*ながら室温に30分間保った。上清液を試験例1と同様にHPLCにて分析し、カフェインおよびクロロゲン酸の残存量を比較した。

【0009】

【表2】

吸 着 剤 （添 加 量）	残 存 量 （％）	
	カ フ ェ イ ン	ク ロ ロ ゲ ン 酸
カラムライト（1g）	40.9	0.8
活性炭（1g）	13.2	32.7
ケラチン（1g）	33.1	29.7
セルロース粉末（1g）	56.2	47.3
バーミキュライト（1g）	79.6	70.0
シルトンEP（1g）	97.6	29.1
ロカヘルプ（1g）	84.0	81.8
活性白土（1g）	7.1	94.1
酸性白土（1g）	8.9	95.4
ガレオンアースNF-2（0.2g）	0	76.0
ガレオンアースNF-2（0.1g）	5.2	83.1

【0010】表2に示すように活性白土（ガレオンアースNF-2）0.1gを添加することにより、カフェインの残存率は、5.2%となりカフェインはほぼ完全に除去された。また、酸性白土1gの添加でカフェインの残存率は8.9%であった。主要成分であるクロロゲン酸は各々83.1%、95.4%の残存量を示し、選択的にカフェインが除去された。他の吸着剤では、カフェインがほとんど除去されないか、あるいはクロロゲン酸も同時に除去され、カフェインの選択的な除去効果は見られなかった。

【0011】実施例1

煎茶200gを85℃の熱水4リットルで30分間攪拌しながら抽出し、茶葉を濾過により除き、3,400mlの抽出液を得た。この抽出液に活性白土200gを添加し、30分間攪拌後濾過した。濾過液を減圧濃縮によりBrix30度まで濃縮し凍結乾燥した固形物のカフェイン含量は、0.32%であった。これは除去率91.4%に相当する。

【0012】実施例2

粉茶200gを85℃の熱水4リットルで30分間攪拌しながら抽出した。得られた抽出液に2倍量の酢酸エチルを加え、激しく攪拌した後、酢酸エチル層を分離した。減圧下、酢酸エチルを除去し、固形物12gを得た。得られた固形物12gを水600mlに溶解し酸性白土60gを添加し30分間攪拌後、濾過した。濾液を濃縮後、常法により噴霧乾燥して得た粉末のカフェイン含量は0.8%であった。これは除去率92.8%に相当する。

【0013】実施例3

6段階からなる多段向流抽出器中にコーヒー豆2.5kgを入れ、給水温度を約180℃として総固形分約15%、カフェイン含量0.6%のコーヒー抽出液を得た。この抽出液を5倍希釈後、フィルターを通し顆粒状活性白土1,200mlを充填したカラムに通液してカフェインを除去した。カラム通過液のカフェイン除去率は95.3%であった。

【0014】

50 【発明の効果】本発明によれば、カフェイン含有水溶液

7

を活性白土または酸性白土と接触させることにより、カフェインを吸着させるという簡便な方法により工業的に

8

極めて有利にカフェインを選択的に除去することができ、産業上極めて有用である。